



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

PCT/FR 00/01753

31 JUL 2000

10/019167

FR 00/00753

#2

REC'D 23 AUG 2000

WIPO PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

99401585.7

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

I.L.C. HATTEN-HECKMAN

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE, 21/07/00
LA HAYE, LE



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

**Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:
Application no.:
Demande n°: 99401585.7

Anmeldetag:
Date of filing:
Date de dépôt: 25/06/99

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
SOCIETE DE CONSEILS DE RECHERCHES ET D'APPLICATIONS SCIENTIFIQUES (S.C.R.A.S.)
75016 Paris
FRANCE
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
75794 Paris Cédex 16

FRANCE
Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:

Nouveaux composés possédant un élément du groupe 11 ou 12 et un ligand tridentate, leur procédé de préparation et leur application notamment comme catalyseurs de polymérisation

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:

Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:

C07F1/00, C07F3/00, C07F3/06, C07F3/10, C08G63/08

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

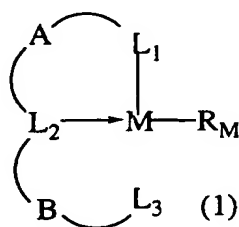
Nouveaux composés possédant un élément du groupe 11 ou 12 et un ligand tridentate, leur procédé de préparation et leur application notamment comme catalyseurs de polymérisation

La présente invention concerne de nouveaux composés possédant un élément du groupe 11 ou 12 et possédant un ligand tridentate, un procédé pour leur préparation et leur utilisation notamment en tant que catalyseurs de polymérisation.

On connaît l'utilisation des dérivés possédant un élément du groupe 11 ou 12 mais possédant des ligands de type porphyrine (Inoue, Acc. Chem. Res., (1996) 29, 39) comme catalyseurs pour la polymérisation d'hétérocycles.

Cependant il a été montré que chaque type de catalyseurs utilisés pour les polymérisations ou copolymérisations, donne respectivement des polymères ou des copolymères différents (Jedlinski et coll., Macromolecules, (1990) 191, 2287 ; Munson et coll., Macromolecules, (1996) 29, 8844 ; Montaudo et coll., Macromolecules, (1996) 29, 6461). Le problème est donc de trouver des systèmes catalytiques nouveaux afin d'obtenir de nouveaux polymères ou copolymères, et plus particulièrement des copolymères séquencés. L'utilisation de systèmes catalytiques permettant de contrôler l'enchaînement des monomères conduit à des copolymères spécifiques possédant des propriétés propres. Ceci est particulièrement intéressant pour les copolymères biocompatibles dont la biodégradation est influencée par cet enchaînement.

L'invention a ainsi pour objet les produits de formule générale 1



dans laquelle

- 20 M représente un élément des groupes 11 ou 12 ;
 R_M représente l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, ou un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio, arylthio, amino, alkylamino, dialkylamino, cycloalkylamino,

- di(cycloalkyl)amino, alkyl(cycloalkyl)amino, arylamino, diarylamino, alkylarylamino ou (cycloalkyl)arylamino ;
- 5 A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, optionnellement substituée par un ou plusieurs des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ;
- 10 L₁ et L₂ représentent, indépendamment, un groupe de formule -E₁₅(R₁₅)- dans laquelle
- E₁₅ est un élément du groupe 15 et
- 15 R₁₅ représente l'atome d'hydrogène ; l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; un radical de formule RR'R"E₁₄- dans laquelle E₁₄ est un élément du groupe 14 et R, R' et R" représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant
- 20 est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; ou un radical de formule SO₂Q dans laquelle Q représente un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle ou aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, haloalkyle et halogène.
- 25 L₃ représente indifféremment un groupe de formule -E'₁₅(R'₁₅)(R''₁₅)- ou -E₁₆(R₁₆)- dans lesquelles
- E'₁₅ est un élément du groupe 15 et
- E₁₆ est un élément du groupe 16 et
- 30 R'₁₅, R''₁₅ et R₁₆ représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ; l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; un radical de formule TT'T"E'₁₄- dans laquelle E'₁₄ est un élément du groupe 14 et T, T' et T" représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle,
- 35 aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; ou un radical de formule SO₂Q' dans laquelle Q' représente un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle ou aryle éventuellement

substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, haloalkyle et halogène.

Dans les définitions indiquées ci-dessus, l'expression halogène représente un atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode, de préférence chlore. L'expression alkyle représente
5 de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone linéaire ou ramifié et en particulier un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle et tert-butyle.

Le terme haloalkyle désigne de préférence les radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus et est substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que défini
10 ci-dessus comme, par exemple, bromoéthyle, trifluorométhyle, trifluoroéthyle ou encore pentafluoroéthyle. Les radicaux alkoxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus. On préfère les radicaux méthoxy, éthoxy, isopropyloxy ou tert-butyloxy. Les radicaux alkylthio représentent de préférence les radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus comme, par exemple, méthylthio
15 ou éthylthio. Les radicaux alkylamino et dialkylamino représentent de préférence les radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus comme, par exemple, méthylamino ou diméthylamino.

Les radicaux cycloalkyles sont choisis parmi les cycloalkyles monocycliques saturés ou insaturés. Les radicaux cycloalkyles monocycliques saturés peuvent être choisis parmi les
20 radicaux ayant de 3 à 7 atomes de carbone tels que les radicaux cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle ou cycloheptyle. Les radicaux cycloalkyles insaturés peuvent être choisis parmi les radicaux cyclobutène, cyclopentène, cyclohexène, cyclopentadiène, cyclohexadiène. Les radicaux cycloalkoxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical cycloalkyle est tel que défini ci-dessus. On préfère les radicaux cyclopropyloxy, cyclopentyloxy ou cyclohexyloxy. Les radicaux cycloalkylthio peuvent correspondre aux
25 radicaux dans lesquels le radical cycloalkyle est tel que défini ci-dessus comme par exemple cyclohexylthio. Les radicaux cycloalkylamino et di(cycloalkyl)amino peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical cycloalkyle est tel que défini ci-dessus comme par exemple cyclohexylamino et di(cyclohexyl)amino.

30 Les radicaux aryles peuvent être de type mono ou polycycliques. Les radicaux aryles monocycliques peuvent être choisis parmi les radicaux phényle optionnellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle, tel que tolyle, xylyle, mésityle, cuményle. Les radicaux aryles polycycliques peuvent être choisis parmi les radicaux naphtyle, anthryle, phénanthryle. Les radicaux aryloxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le
35 radical aryle est tel défini ci-dessus. On préfère les radicaux phénoxy, 2,4,6-tritertiobutylphénoxy, tolyloxy ou mésityloxy. Les radicaux arylthio désignent de

préférence les radicaux dans lesquels le radical aryle est tel que défini ci-dessus comme par exemple dans phénylthio. Les radicaux arylamino et diarylamino désignent de préférence les radicaux dans lesquels le radical aryle est tel que défini ci-dessus comme, par exemple, phénylamino ou diphénylamino.

- 5 Les radicaux alkyl(cycloalkyl)amino peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels les radicaux alkyle et cycloalkyle sont tels que défini ci-dessus comme, par exemple méthyl(cyclohexyl)amino. Les radicaux alkylarylamino désignent de préférence les radicaux dans lesquels les radicaux alkyle et aryle sont tels que défini ci-dessus comme, par exemple méthylphénylamino. Les radicaux (cycloalkyl)arylamino peuvent correspondre aux radicaux
- 10 dans lesquels les radicaux cycloalkyle et aryle sont tels que défini ci-dessus comme, par exemple (cyclohexyl)phénylamino.

Les composés de formule 1 peuvent se présenter sous forme de monomère ou de dimère et plus particulièrement les composés de formule 1 dans laquelle M représente un atome de zinc se présentent généralement sous forme de dimère.

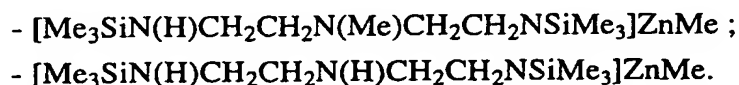
- 15 L'invention a plus particulièrement pour objet les produits de formule générale 1 telle que définie ci-dessus, caractérisée en ce que
M représente un élément du groupe 11 ;
 R_M représente un radical alkyle ;
A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone ;
- 20 L_1 et L_2 représentent, indépendamment, un radical de formule $-E_{15}(R_{15})-$ dans laquelle E_{15} est un atome d'azote ou de phosphore et R_{15} représente un atome d'hydrogène ou un radical de formule $RR'R''E_{14}$ dans laquelle E_{14} représente un atome de carbone ou de silicium et R, R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle ;
 L_3 représente un radical de formule $-E'_{15}(R'_{15})(R''_{15})-$ dans laquelle E'_{15} est un atome
- 25 d'azote ou de phosphore, et R'_{15} et R''_{15} représentent, indépendamment, un atome d'hydrogène ou un radical de formule $TT'T'E'_{14}$ dans laquelle E'_{14} représente un atome de carbone ou de silicium et T, T' et T'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle.

- De préférence, M représente un atome de zinc ; R_M représente un radical méthyle ; A et B
- 30 représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 atomes de carbone ; L_1 et L_2 représentent, indépendamment, un radical de formule $-E_{15}(R_{15})-$ dans laquelle E_{15} est un atome d'azote et R_{15} représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle ou un radical de formule $RR'R''E_{14}$ dans laquelle E_{14} représente un atome de silicium et R, R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical
- 35 méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle ; L_3 représente un radical de formule $-E'_{15}(R'_{15})(R''_{15})-$ dans laquelle E'_{15} est un atome d'azote, et R'_{15} et R''_{15} représentent,

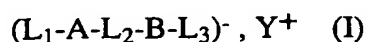
- 5 -

indépendamment, un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle ou un radical de formule $TT'T'E'_{14}$ dans laquelle E'_{14} représente un atome de silicium et T, T' et T'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle.

- 5 Plus particulièrement, l'invention a pour objet les produits décrits ci-après dans les exemples, notamment les produits répondant aux formules suivantes :



- 10 L'invention a également pour objet un procédé de préparation des produits de formule générale 1 telle que définie ci-dessus, caractérisé en ce que l'on fait réagir un produit de formule I



dans laquelle L_1 , A, L_2 , B et L_3 ont les significations indiquées ci-dessus et Y représente l'atome d'hydrogène, un métal ou un groupement métallique, avec un produit de formule II



dans laquelle M et R_M ont les significations indiquées ci-dessus et Z représente un groupe partant, pour obtenir un produit de formule 1 telle que définie ci-dessus.

- 20 La réaction d'un composé de formule générale I avec un composé de formule générale II pour obtenir un composé de formule générale 1, peut être réalisée sous atmosphère inerte telle sous atmosphère de fréon ou d'argon, dans un solvant aprotique, à une température comprise entre -90 et $+50^\circ \text{C}$. Les composés 1 ainsi obtenus sont purifiés par les méthodes classiques de purification.

- 25 En tant que solvant aprotique, on peut utiliser les hydrocarbures aromatiques tels que benzène, toluène ; des hydrocarbures aliphatiques tels que pentane, heptane, hexane, cyclohexane ; des éthers tels que le diéthyléther, dioxane, tétrahydrofurane, éthyltertiobutyl éther.

- 30 Dans les composés I, Y représente l'atome d'hydrogène, un métal ou un groupement métallique. Le groupement métallique peut être un composé de formule $\text{R}'''\text{M}_1$ ou $\text{R}'''\text{M}_2$ dans laquelle R''' représente un atome d'halogène, ou indifféremment, un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy ou aryloxy définis comme précédemment, M_1 est un atome de zinc ou de mercure ou un alcalino-terreux tel que le magnésium et M_2 un atome d'étain ou de plomb ; de préférence, le groupement métallique est choisi parmi les

groupements MgBr , ZnMe , SnMe_3 , SnBu_3 ou PbMe_3 . Le métal peut être un métal alcalin choisi parmi le lithium, le sodium ou le potassium.

Dans les composés II, Z représente un groupe partant tel qu'un atome d'halogène, un groupement alkyle, cycloalkyle, alkoxy, aryle, aryloxy, amino, alkylamino ou dialkylamino
5 défini comme précédemment, ou encore un méthanesulphonyloxy, un benzènesulphonyloxy, p-toluènesulphonyloxy.

Les produits de départ de formule I sont des produits connus ou peuvent être préparés à partir de produits connus. Pour leur synthèse, on peut citer les références suivantes : Cloke et coll., J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1995) 25; Wilkinson and Stone, Comprehensive
10 Organometallic Chemistry (1982) vol. 1, 557.

Les produits de formule II sont commerciaux ou peuvent être fabriqués par les méthodes connues de l'homme de métier.

L'invention a également pour objet l'utilisation des produits de formule 1 telle que définie ci-dessus, en tant que catalyseurs pour la mise en œuvre de (co)polymérisation, c'est à dire
15 de polymérisation ou copolymérisation. Lors de la mise en œuvre de (co)polymérisation, les composés selon l'invention jouent également le rôle d'initiateur et/ou de régulateur de chaînes.

Les composés de formule 1 sont particulièrement intéressants pour la mise en œuvre de polymérisation d'hétérocycles. Les hétérocycles peuvent contenir un ou plusieurs
20 hétéroatomes des groupes 15 et/ou 16, et posséder une taille allant de trois à huit chaînons. A titre d'exemple d'hétérocycles répondant à la formulation ci-avant, on peut citer les époxydes, les thioépoxydes, les esters ou thioesters cycliques tels que les lactones, les lactames et les anhydrides.

Les composés de formule 1 sont particulièrement intéressants également pour la mise en œuvre de (co)polymérisation d'esters cycliques. A titre d'exemple d'esters cycliques, on
25 peut citer les esters cycliques polymères de l'acide lactique et/ou glycolique. Des copolymères statistiques ou séquencés peuvent être obtenus selon que les monomères sont introduits ensemble au début de la réaction, ou séquentiellement au cours de la réaction.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de copolymères, séquencés ou
30 aléatoires, ou de polymères qui consiste à mettre en présence un ou plusieurs monomères, un initiateur et/ou un régulateur de chaînes, un catalyseur de polymérisation et éventuellement un solvant de polymérisation, le dit procédé caractérisé en ce que l'initiateur et/ou le régulateur de chaînes et le catalyseur de polymérisation sont représentés par le même composé qui est choisi parmi les composés de formule (1) telle que définie ci-dessus.

La (co)polymérisation peut s'effectuer soit en solution soit en surfusion. Lors que la (co)polymérisation s'effectue en solution, le solvant de la réaction peut être le (ou l'un des) substrat(s) mis en œuvre dans la réaction catalytique. Des solvants qui n'interfèrent pas avec la réaction catalytique elle-même, conviennent également. A titre d'exemple de tels solvants, on peut citer les hydrocarbures saturés ou aromatiques, les éthers, les halogénures aliphatiques ou aromatiques.

Les réactions sont conduites à des températures comprises entre la température ambiante et environ 250° C ; la plage de température comprise entre 40 et 200° C s'avère plus avantageuse. Les durées de réaction sont comprises entre quelques minutes et 300 heures, et de préférence entre 5 minutes et 72 heures.

Ce procédé de (co)polymérisation convient particulièrement bien pour l'obtention de (co)polymères d'esters cycliques, notamment les esters cycliques polymères de l'acide lactique et/ou glycolique. Les produits obtenus tels que le copolymère lactique glycolique, biodégradables, sont avantageusement utilisés comme support dans des compositions thérapeutiques à libération prolongée. Le procédé convient particulièrement bien également à la polymérisation des époxydes, notamment de l'oxyde de propène. Les polymères obtenus sont des composés qui peuvent être utilisés pour la synthèse de cristaux liquides organiques ou encore comme membranes semi-perméables.

L'invention concerne également des polymères ou copolymères susceptibles d'être obtenus par la mise en œuvre d'un procédé tel que décrit ci-dessus.

Les exemples suivants sont présentés pour illustrer les procédures ci-dessus et ne doivent en aucun cas être considérés comme une limite à la portée de l'invention.

Exemple 1 : $[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3]\text{ZnMe}$ (sous forme de dimère)
 $\text{M} = \text{Zn}$; $\text{R}_\text{M} = \text{Me}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$; $\text{L}_1 = \text{NSiMe}_3$; $\text{L}_2 = \text{NH}$; $\text{L}_3 = \text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3$;

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 4,3 g (17,7 mmol) de $[(\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}]$ et 30 ml de toluène. Le mélange réactionnel est refroidi à -78° C, puis on introduit 8,8 ml (17,7 mmol) d'une solution 2M de ZnMe_2 dans le toluène. Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation pendant 18 heures à température ambiante. Après évaporation du solvant, une huile orange est obtenue. Le composé souhaité est isolé sous forme de cristaux incolores par cristallisation à -20° C dans du pentane (5 ml) (rendement 50 %). Ce composé est caractérisé par spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire et diffraction des rayons-X (Figure 1 et Tableau 1 ci-dessous).

Exemple 2 : $[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3]\text{ZnMe}$ (sous forme de dimère)
 $\text{M} = \text{Zn}$; $\text{R}_\text{M} = \text{Me}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$; $\text{L}_1 = \text{NSiMe}_3$; $\text{L}_2 = \text{NMe}$; $\text{L}_3 = \text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3$;

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 1,1 g (4,2 mmol) de $[(\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ et 20 ml de toluène.
5 Le mélange réactionnel est refroidi à -78°C , puis on introduit 2,1 ml (4,2 mmol) d'une solution 2M de ZnMe_2 dans le toluène. Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation pendant 3 heures à température ambiante. Après évaporation du solvant, une huile orange est obtenue. Le composé souhaité est isolé sous forme de cristaux blancs par cristallisation à -20°C dans du pentane (5 ml) (rendement
10 50 %). Ce composé est caractérisé par spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire.

Exemple 3 : préparation d'un poly(D,L-lactide)

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,045 g (0,14 mmol) de $[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3]\text{ZnMe}$ et 100 ml de toluène. Le mélange réactionnel est porté à
15 80°C . 6,24 g (43,2 mmol) de D,L-lactide sont alors additionnés. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 80°C pendant 42 heures. Le polymère est caractérisé par RMN du carbone et du proton ; la conversion du monomère est de 96 %. Selon une analyse par GPC (Gel Permea Chromatography) à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de
20 polystyrène (PS) de masses 761 à 400000, l'échantillon est composé de polymères ayant des masses élevées ($\text{Mw} = 40400$ Dalton).

Exemple 4 : préparation d'un copolymère (D,L-lactide / glycolide) séquencé

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,15 g (0,43 mmol) de $[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3]\text{ZnMe}$, 3,50 g (24 mmol) de D,L-lactide et 80 ml de toluène. Le
25 mélange réactionnel est laissé sous agitation à 85°C pendant 18 heures. Une analyse par RMN du proton permet de vérifier que la conversion du monomère est supérieure à 94 %. A la solution précédente maintenue sous agitation à 80°C sont ajoutés sur une période de 11 jours 2,25 g (19,4 mmol) de glycolide. L'analyse d'un aliquot par RMN du proton
30 montre qu'un copolymère est formé. Le rapport des intégrales des signaux correspondant à la partie polylactide (5,20 ppm) et polyglycolide (4,85 ppm) est de 4/1. Selon une analyse par GPC, à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de PS de masses 761 à 400000, ce copolymère est un mélange de macromolécules ayant des masses voisines ($\text{Mw}/\text{Mn} = 1,63$; $\text{Mw} = 2960$ Dalton).

Exemple 5 : préparation d'un copolymère (D,L-lactide / glycolide) aléatoire

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,05 g (0,15 mmol) de $[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3]\text{ZnMe}$, 6,66 g (45 mmol) de D,L-lactide et 1,53 g (13 mmol) de glycolide. Le mélange réactionnel est chauffé à 180° C pendant 2 heures. Le polymère est caractérisé par RMN du proton ; la conversion des monomères est totale. Le rapport des intégrales des signaux correspondant à la partie polylactide (5,20 ppm) et polyglycolide (4,85 ppm) est de 4/1. Selon une analyse par GPC, à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de PS de masses 761 à 400000, l'échantillon est composé de polymères ayant une polydispersité (M_w/M_n) de 2,27 et des masses (M_w) de 16271 Dalton.

Exemple 6 : préparation d'un copolymère (D,L-lactide / glycolide) aléatoire ayant une composition lactide/ glycolide proche de 70/30

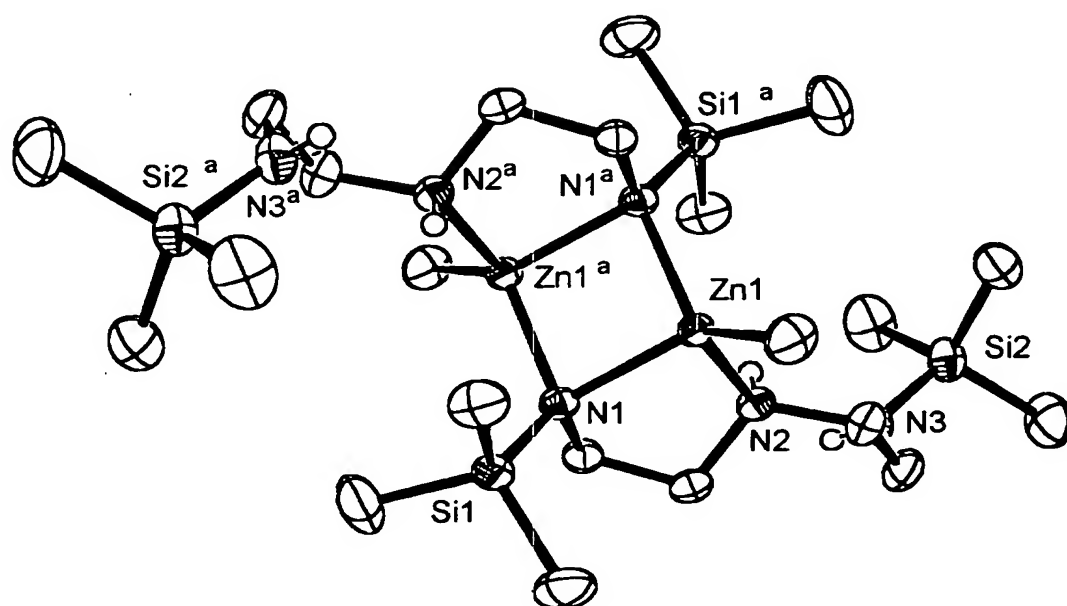
Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,024 g (0,073 mmol) de $[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3]\text{ZnMe}$, 1,98 g (13,6 mmol) de D,L-lactide et 0,68 g (5,8 mmol) de glycolide. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 180° C pendant 2 heures. Une analyse par RMN du proton permet de vérifier que la conversion des monomère est de 98 % de lactide et 100% de glycolide. Le rapport des intégrales des signaux correspondants à la partie polylactide (5,20 ppm) et polyglycolide (4,85 ppm) permet d'évaluer la composition du copolymère à 65% de lactide et 35% de glycolide. Selon une analyse par GPC, à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de PS de masses 761 à 400000, ce copolymère est un mélange de macromolécules ($M_w/M_n = 2,84$) de masses élevées ($M_w = 34500$ Dalton).

Tableau 1 : Longueurs des liaisons sélectionnées (en Angström) et angles de liaison (en degré) pour le composé de l'exemple 1

Zn(1)-C(1)	1,989(2) Å	C(5)-C(6)	1,519 (3) Å
Zn(1)-N(1)	2,086(2) Å	C(6)-N(2)	1,475 (3) Å
Zn(1)-N(2)	2,145 (2) Å	N(2)-C(7)	1,472 (3) Å
Zn(1)-N(1A)	2,084 (2) Å	N(2)-C(7)	1,472 (3) Å
N(1)-Si(1)	1,725 (2) Å	C(7)-C(8)	1,519 (3) Å
N(3)-Si(2)	1,711 (2) Å	C(8)-N(3)	1,453 (3) Å
N(1)-C(5)	1,483 (3) Å		
N(1)-Zn(1)-N(2)	85,1(1) °	Si(1)-N(1)-Zn(1)	119,5 (1) (2) °
N(1)-Zn(1)-C(1)	129,2 (1) °	Si(1)-N(1)-Zn(1A)	120,8 (1) °
N(1)-Zn(1)-N(1A)	93,7 (1) °	Si(1)-N(1)-C(5)	112,7 (1) °
N(2)-Zn(1)-C(1)	112,1 (1) °	Zn(1)-N(1)-Zn(1A)	86,3 (1) °
N(2)-Zn(1)-N(1A)	109,4 (4) °	Zn(1)-N(1)-C(5)	106,2 (1) °
C(1)-Zn(1)-N(1A)	120,1 (1) °	Zn(1A)-N(1)-C(5)	108,0 (1) °

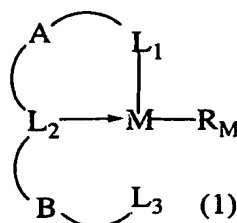
- 11 -

Fig. 1



REVENDECATIONS

1. Composés de formule générale 1



5 dans laquelle

M représente un élément du groupe 11 ou 12 ;

R_M représente l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, ou un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio, arylthio, amino, alkylamino, dialkylamino, cycloalkylamino, di(cycloalkyl)amino, alkyl(cycloalkyl)amino, arylamino, diarylamino, alkylaryl amino ou (cycloalkyl)aryl amino ;

10

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, optionnellement substituée par un ou plusieurs des radicaux substitués ou non substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ;

15

L_1 et L_2 représentent, indépendamment, un groupe de formule $-E_{15}(R_{15})-$ dans laquelle

E_{15} est un élément du groupe 15 et

20

R_{15} représente l'atome d'hydrogène ; l'un des radicaux substitués ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; un radical de formule $RR'R''E_{14}-$ dans laquelle E_{14} est un élément du groupe 14 et R, R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou l'un

25

des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; ou un

- radical de formule SO_2Q dans laquelle Q représente un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle ou aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, haloalkyle et halogène ;
- 5 L_3 représente indifféremment un groupe de formule $-\text{E}'_{15}(\text{R}'_{15})(\text{R}''_{15})-$ ou $-\text{E}_{16}(\text{R}_{16})-$ dans lesquelles
- E'_{15} est un élément du groupe 15 et
- E_{16} est un élément du groupe 16 et
- 10 R'_{15} , R''_{15} et R_{16} représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ; l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; un radical de formule $\text{TT}'\text{T}''\text{E}'_{14}-$ dans laquelle E'_{14} est un élément du groupe 14 et T, T' et T'' représentent, indépendamment, l'atome
- 15 d'hydrogène ou l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; ou un radical de formule $\text{SO}_2\text{Q}'$ dans laquelle Q' représente un
- 20 atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle ou aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, haloalkyle et halogène.

2. Composés de formule 1 telle que définie à la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils se présentent sous forme de monomère ou de dimère.

- 25 3. Composés de formule générale 1 telle que définie à l'une des revendications 1 à 2, caractérisés en ce que

M représente un élément du groupe 11 ;

R_M représente un groupe alkyle ;

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone ;

- 30 L_1 et L_2 représentent, indépendamment, un radical de formule $-\text{E}_{15}(\text{R}_{15})-$ dans laquelle E_{15} est un atome d'azote ou de phosphore et R_{15} représente un atome d'hydrogène ou un radical de formule $\text{RR}'\text{R}''\text{E}_{14}$ dans laquelle E_{14} représente un atome de carbone ou de silicium et R, R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle ;

- 35 L_3 représente un radical de formule $-\text{E}'_{15}(\text{R}'_{15})(\text{R}''_{15})-$ dans laquelle E'_{15} est un atome d'azote ou de phosphore, et R'_{15} et R''_{15} représentent, indépendamment, un atome d'hydrogène ou un radical de formule $\text{TT}'\text{T}''\text{E}'_{14}$ dans laquelle E'_{14} représente un atome de

carbone ou de silicium et T, T' et T'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle.

4. Composés de formule générale 1 telle que définie à la revendication 3, caractérisée en ce que

5 M représente un atome de zinc ;

R_M représente un radical méthyle ;

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 atomes de carbone ;

10 L_1 et L_2 représentent, indépendamment, un radical de formule $-E_{15}(R_{15})-$ dans laquelle E_{15} est un atome d'azote et R_{15} représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle ou un radical de formule $RR'R''E_{14}-$ dans laquelle E_{14} représente un atome de silicium et R, R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle ;

15 L_3 représente un radical de formule $-E'_{15}(R'_{15})(R''_{15})-$ dans laquelle E'_{15} est un atome d'azote, et R'_{15} et R''_{15} représentent, indépendamment, un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle ou un radical de formule $TT'T'E'_{14}-$ dans laquelle E'_{14} représente un atome de silicium et T, T' et T'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle.

5. Composés de formule générale 1 telle que définie à l'une des revendications 1 à 4 et répondant aux formules suivantes :

20 - $[Me_3SiN(H)CH_2CH_2N(Me)CH_2CH_2NSiMe_3]ZnMe$;

- $[Me_3SiN(H)CH_2CH_2N(H)CH_2CH_2NSiMe_3]ZnMe$.

6. Composés de formule 1 telle que définie à la revendication 5, caractérisés en ce qu'ils se présentent sous forme de dimère.

25 7. Procédé de préparation des produits de formule générale 1 telle que définie à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir un produit de formule I



dans laquelle L_1 , A, L_2 , B et L_3 ont les significations indiquées à la revendication 1 et Y représente l'atome d'hydrogène, un métal ou un groupement métallique, avec un produit de formule II

30 $MR_MZ \quad (II)$

dans laquelle M et R_M ont les significations indiquées à la revendication 1 et Z représente un groupe partant, pour obtenir un produit de formule 1.

8. Utilisation des produits de formule 1 telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 6, en tant que catalyseur de polymérisation ou copolymérisation.
9. Utilisation selon la revendication 8 pour la polymérisation ou copolymérisation d'hétérocycles, notamment les époxydes tels que l'oxyde de propylène.
- 5 10. Utilisation selon la revendication 8, pour la polymérisation ou copolymérisation d'esters cycliques, notamment les esters cycliques polymères de l'acide lactique et/ou glycolique.
- 10 11. Procédé de préparation de copolymères, séquencés ou aléatoires, ou de polymères qui consiste à mettre en présence un ou plusieurs monomères, un initiateur et/ou un régulateur de chaînes, un catalyseur de polymérisation et éventuellement un solvant de polymérisation, à une température comprise entre la température ambiante et 250° C, pendant une durée comprise entre quelques minutes et 300 heures, ledit procédé caractérisé en ce que l'initiateur et/ou le régulateur de chaînes et le catalyseur de polymérisation sont représentés par le même composé qui est choisi parmi les composés selon les revendications 1 à 6.
- 15 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le monomère est choisi parmi les époxydes, et notamment l'oxyde de propène, ou les esters cycliques, et notamment les esters cycliques polymères de l'acide lactique et/ou glycolique.
13. Polymères ou copolymères susceptibles d'être obtenus par la mise en œuvre d'un procédé selon l'une des revendications 11 ou 12.

- 16 -

ABRÉGÉ

La présente invention concerne de nouveaux composés possédant un élément du groupe 11 ou 12 et possédant un ligand tridentate, un procédé pour leur préparation et leur utilisation notamment en tant que catalyseur de polymérisation.

